

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :  C08F 210/14, 222/00, 8/32		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07944  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 1995 (23.03.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02963  (22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 1994 (06.09.94)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 43 30 971.2 13. September 1993 (13.09.93) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): GÜNTHER, Wolfgang [DE/DE]; Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim (DE). OPPENLÄNDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-67346 Speyer (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-67117 Limburgerhof (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, D-69115 Heidelberg (DE). SCHWAHN, Harald [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstrasse 7, D-69120 Heidelberg (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: COPOLYMERS AND THEIR REACTION PRODUCTS WITH AMINES SUITABLE AS FUEL AND LUBRICANT ADDITIVES			
(54) Bezeichnung: COPOLYMERISATE SOWIE DEREN REAKTIONSPRODUKTE MIT AMINEN ALS KRAFTSTOFF- UND SCHMIERSTOFFADDITIV			
(57) Abstract			
Functional group bearing copolymers (I) consist of: a) 20-60 mol % of at least one monoethylenically unsaturated C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -dicarboxylic acid or its anhydride; b) 10-70 mol % of at least one oligomer of propene or of a branched 1-olefin with 4 to 10 carbon atoms and a mean molecular weight M <sub>w</sub> from 300 to 5000; and c) 1-50 mol % of at least one monoethylenically unsaturated compound that may be copolymerised with the monomers (a) and (b). Also disclosed is a process for producing these copolymers, oil-soluble reaction products obtained by reacting them with an amine and their use as additives for lubricants and fuels.			
(57) Zusammenfassung			
Funktionelle Gruppen tragende Copolymerisate (I) aus: a) 20-60 mol- % mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -Dicarbonsäure oder deren Anhydrid; b) 10-70 mol- % mindestens eines Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht M <sub>w</sub> von 300 bis 5000 und c) 1-50 mol- % mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbar ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, daraus durch Umsetzung mit einem Amin erhältliche öllösliche Reaktionsprodukte sowie deren Verwendung als Additiv für Schmierstoffe und Kraftstoffe.			

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolien	VN	Vietnam

Copolymerisate sowie deren Reaktionsprodukte mit Aminen als Kraftstoff- und Schmierstoffadditiv

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, funktionelle Gruppen tragende Copolymerisate I aus

10 a) 20-60 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid,

b) 10-70 mol-% mindestens eines Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen  
15 und einem mittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 300 bis 5000 und

c) 1-50 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar ist,

20 sowie außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen I. Weiterhin betrifft sie aus den Copolymerisaten I durch Umsetzung mit einem Amin erhältliche, öllösliche Reaktionsprodukte II, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, die Verwendung der  
25 Verbindungen II und Kraft- und Schmierstoffe, die diese Verbindungen enthalten.

Die WO-A 90/03359 beschreibt Polymerisate, die als Zusätze in Schmierölen verwendet werden und dispergierende Eigenschaften für  
30 darin enthaltende Schlamm- und Feststoffteilchen besitzen. Außerdem weisen die Polymerisate Viskositätsindex-verbessernde Eigenschaften auf, d.h. sie sorgen dafür, daß die Viskosität eines Schmieröls, das diese Verbindung enthält, bei Temperaturerhöhung deutlich weniger abfällt als in Ölen ohne einen solchen Zusatz.

35 Diese Polymerisate sind aus zwei Monomergruppen aufgebaut, nämlich zum einen aus Maleinsäure oder Fumarsäure oder Derivaten dieser Verbindungen und zum anderen aus einem Olefin, dessen Molekulargewicht hinreichend groß ist, daß das aus diesen Monomeren  
40 hergestellte Polymerisat öllöslich ist. In Mengen von mindestens 20 % muß das Olefin Alkylvinylidengruppen tragen.

Die in der Druckschrift offenbarten Polymerisate zeigen nicht für alle Anwendungsgebiete befriedigende Eigenschaften, insbesondere  
45 läßt das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Schmierölen, die diese Polymerisate als Zusatz enthalten, noch zu wünschen übrig.

Weiterhin befriedigt die Dispergierwirkung dieser Verbindungs-klasse in der technischen Anwendung nicht in allen Fällen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, Additive für Schmieröle zur 5 Verfügung zu stellen, die diesen Nachteilen abhelfen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Copolymerisate gefunden.

Außerdem wurden ein Verfahren zu ihrer Herstellung, aus diesen 10 Copolymerisaten I durch Umsetzung mit einem Amin erhältliche Re-aktionsprodukte II, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Reaktionsprodukte II gefunden. Weiterhin wurden Schmier- und Kraftstoffe gefunden, die diese Verbindungen enthal-ten.

15

Im folgenden werden die für die Verwendung der Copolymerisate I als Zwischenprodukte für die Herstellung von Schmieröladditiven besonders vorteilhaften Ausführungsformen beschrieben.

20 Die Copolymerisate I sind aus den Monomeren a) bis c) aufgebaut.

Monomer a)

Als Monomere a) kommen monoethylenisch ungesättigte Dicarbon-25 säuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in Frage, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citra-20 consäureanhydrid und Methylenmalonsäureanhydrid und deren Mischungen untereinander. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

30

Monomer b)

Als Monomer b) kommen Oligomere des Propens oder eines verzweig-ten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in Betracht. Diese 35 Oligomere sind aus mindestens 3 Olefinmolekülen aufgebaut. Ihr mittleres Molekulargewicht  $M_w$  beträgt 300 bis 5000 g/mol. Es sind beispielsweise Oligomere des Propens, Isobutens sowie kettenver-zweigter Isomere des Pentens, Hexens, Oktens und Decens zu nen-nen, wobei die copolymerisierbare Endgruppe des Oligomeren in 40 Form einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinylidengruppe vorliegt. Bevorzugt sind Oligopropene und Oligopropengemische mit 9 bis 200 C-Atomen sowie besonders Oligoisobutene, wie sie z.B. nach der Lehre der DE-A 27 02 604 erhältlich sind. Auch Mischungen der genannten Oligomere kommen in Betracht. Die Molekulargewichte der 45 Oligomeren können in an sich bekannter Weise durch Gelper-meations-Chromatographie bestimmt werden.

Monomer c)

Als Monomer c) kommen alle solche Monomere in Betracht, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar sind.

5

Beispielsweise sind dies lineare 1-Olefine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Decen, Dodecen, Oktadecen und technische Mischungen aus  $C_{20}$ - $C_{24}$ -1-Olefinen und  $C_{24}$ - $C_{28}$ -1-Olefinen.

10

Als Monomere c) kommen ebenso monoethylenisch ungesättigte  $C_3$ - $C_{10}$ -Monocarbonsäuren in Frage wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethylacrylsäure, Crotonsäure, Allylessigsäure und Vinyllessigsäure, von denen Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind.

Weiterhin kommen Vinyl- und Allylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest in Betracht, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxygruppe, eine Amino- oder 20 Dialkylaminogruppe oder einen Alkoxyrest tragen kann. Beispielsweise seien Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butylamino)ethylvinylether, sowie die entsprechenden Allylether genannt.

Eine weitere Gruppe von Monomeren sind  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylester, Amide und  $C_1$ - $C_{40}$ -N-Alkylamide von monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Mono- oder Dicarbonsäuren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Oktadecylacrylat sowie die Ester von technischen Alkoholgemischen mit 30 14 bis 28 Kohlenstoffatomen, Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Oktadecylmethacrylat, Maleinsäuremono-butylester, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäuremonodecylester, Maleinsäuredidodecylester, Maleinsäuremonooktadecylester, Maleinsäuredioktadecylester, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dibutylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Oktylacrylamid, N,N'-Dibutylacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid und N-Oktadecylmethacrylamid.

40

Weiterhin können Vinyl- und Allylester von  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Monocarbonsäuren mit den Monomeren a) und b) copolymerisiert werden. Im einzelnen handelt es sich dabei zum Beispiel um Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylpivalat, Allylacetat, Allylbutyrat und Allylstearat.

Außerdem sind N-Vinylcarbonsäureamide von Carbonsäuren mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid geeignet. Weiterhin sind N-Vinylverbindungen von stickstoffhaltigen Heterocyclen wie N-Vinylimidazol, N-Vinylmethyimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam zu nennen.

Weiterhin kommen Mischungen der genannten Monomeren als Baustein für die Copolymerisate in Betracht.

Bevorzugt von diesen Monomeren werden Acrylsäure, Methacrylsäure, C<sub>6</sub>-Olefine, C<sub>20-24</sub>-Olefine, C<sub>14-C<sub>20</sub></sub>-Alkylvinylether und C<sub>14-C<sub>20</sub></sub>-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3-C<sub>6</sub></sub>-Monos und Dicarbonsäuren.

Die Copolymerisate I enthalten die Monomeren a) bis c) in Mengen von 20 bis 60 mol-% Monomer a); 10 bis 70 mol-% Monomer b) und 1 bis 50 mol-% Monomer c).

Die Copolymerisate können nach allen bekannten üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch Substanz-, Emulsions-, Suspensions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei allen genannten Polymerisationsverfahren wird unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Autoklaven und Kessel. Besonders bevorzugt ist die Substanzpolymerisation der Monomeren der Gruppen a) bis c). Sie kann bei Temperaturen von 80 bis 300, vorzugsweise von 120 bis 200°C durchgeführt werden, wobei die niedrigste zu wählende Polymerisationstemperatur vorzugsweise etwa mindestens 20°C über der Glastemperatur des gebildeten Polymeren liegt. Je nach Molekulargewicht, das die Copolymerisate haben sollen, werden die Polymerisationsbedingungen gewählt. Polymerisation bei hohen Temperaturen ergibt Copolymerisate mit niedrigen Molekulargewichten, während bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen Polymerisate mit höheren Molekulargewichten entstehen.

Die Copolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Copolymerisation eingesetzten Monomeren. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxidverbindungen wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneodekanat, tert.-Butylperethylhexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, Di-tert.-butylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Diacetylperoxidcarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat oder Azoverbindungen wie

2,2'-Azobis(isobutyronitril). Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden. Auch Redox-Co-Initiatoren können mitverwendet werden. Sie werden bei der Substanzpolymerisation vorzugsweise separat oder in Form einer Lösung in 5 den Polymerisationsreaktor eingebracht. Die Monomeren a), b) und c) können bei Temperaturen von oberhalb 200°C auch in Abwesenheit von Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert werden.

Um niedrigmolekulare Polymerisate herzustellen ist es oft zweck-10 mäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aldehyde, Ameisensäure und organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Oktylmercaptan, n-Do-15 decylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, be-zogen auf die Monomeren eingesetzt.

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweck-20 mäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Kettenverlängerern zu arbeiten. Solche Kettenverlängerer sind Verbindungen mit zwei- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Gruppen wie Divinylbenzol, Pentaerythrittriallylether, Ester von Glykolen wie Glykoldiacrylat, Glycerintriacylat und Polyethylenglykol-25 diacrylate. Sie können bei der Polymerisation in Mengen bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden.

Die Copolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Molmassen der Produkte liegen in der Re-30 gel bei 1000 bis 50 000 g/mol.

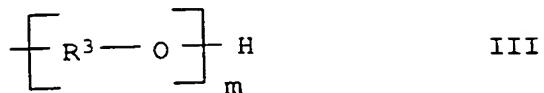
Die Copolymerivate I können mit Aminen der Formel HNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> zu den stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten II umgesetzt werden. Die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können gleich oder verschieden sein. Als Amin-35 komponente kommen in Betracht

- Ammoniak
- aliphatische und aromatische, primäre und sekundäre Amine mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Di-n-butylamin, Cyclohexylamin,
- Amine, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gemeinsamen Ring bilden, der noch weitere Heteroatome enthalten kann, wie Morpholin, Pyridin, Piperidin, Pyrrol, Pyrimidin, Pyrrolin, Pyrrolidin, Pyrazin und Pyridazin,

6

- Hydroxyalkylen- und Polyoxyalkylenreste tragende Amine, in denen R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> für einen Rest

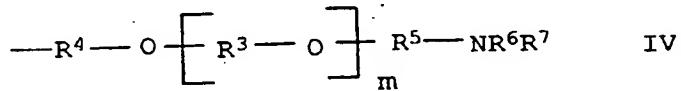
5



10 stehend, wobei R<sup>3</sup> einen C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenrest bedeutet und m eine ganze Zahl von 1 bis 30 ist, wie Ethanolamin, 2-Amino-  
propanol-1, Neopentanolamin,

- Aminoendgruppen tragende Polyoxyalkylenamine, in denen R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> für einen Rest

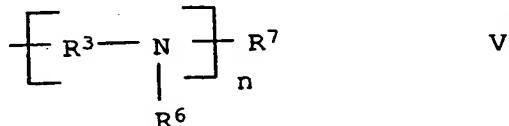
20



25 steht, wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> für C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenreste stehen, m die oben angegebene Bedeutung hat und R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> für Wasserstoff; gegebenenfalls Hydroxy- oder Amino-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl steht, wie Polyoxypropylendiamine und Bis(3-aminopropyl)tetrahydrofurane.

30 Bevorzugt werden als Aminkomponente d) Polyamine, in denen R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> für einen Rest der Formel V

35



40 stehen, in der die Reste R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebene Bedeutung haben und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Als Polyamine kommen in Betracht: Ethylendiamin, Propylendiamin, Dimethylamino-  
propylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylpentamin, Ethylaminooethylamin, Dimethylaminoethylamin, Isopropylaminopropylamin, Ethylendipropylentetramin, 2-Di-isopropylaminoethylamin, Aminoethylethanolamin, Ethylenpropylentriamin, N,N,N',N'-Tetra-(3-aminopropyl)-ethylendiamin, 2-(3-Aminopropyl)cyclohexyl-

amin, 2,5-Dimethylhexandiamin-2,5, N,N,N',N'', N''-Penta-(3-aminopropyl)-dipropylentriamin. Weiterhin sind Polyamine bevorzugt, die einen Heterocyclus als Strukturbestandteil enthalten, wie Aminoethylpiperazin.

5

Als Aminkomponente können auch Mischungen verschiedener Amine eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte II werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Copolymerisaten I mit den genannten Aminen erhalten. Das molare Verhältnis der Komponenten hängt von der Zahl der Säure- bzw. Anhydridgruppen im Copolymerisat I ab. Diese kann in bekannter Weise z.B. durch Titration mit einer starken Base bestimmt werden. Im allgemeinen werden pro 15 Mol Amin 0,1 bis 3 Äquivalente Säure- oder Anhydridgruppen im Polymer eingesetzt. In der Regel werden die Ausgangsmaterialien zur Reaktion vermischt und auf 30 bis 200°C erhitzt. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter einer Schutzgasatmosphäre. Die Reaktion kann ohne oder in Lösungsmitteln vorgenommen werden. Als inerte 20 Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol ebenso zu nennen wie Mineralöle. Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden.

Die stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte II können als Additive 25 für Schmierstoffe und Kraftstoffe verwendet werden.

Bei den Schmierstoffen handelt es sich um additivierte synthetische, teilsynthetische und mineralische Öle, vorzugsweise solche, die als Motorenöle Verwendung finden. Die synthetischen Öle umfassen synthetische Ester und Polymere von  $\alpha$ -Olefinen. Die Reaktionsprodukte II werden den Schmierstoffen im allgemeinen als Konzentrat in einem inertem Lösungsmittel wie einem Mineralöl zugesetzt. Diese Konzentrate können weitere übliche Zusätze wie Rostinhibitoren, Verschleißschutz, Detergentien, Antioxidantien 35 und Stockpunktverbesserer enthalten.

Die Reaktionsprodukte II werden den Schmierstoffen in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% zugesetzt.

40

In Kraftstoffen wie Ottobenzin oder Dieselkraftstoff werden die Reaktionsprodukte II als Detergentien zur Reinhaltung des Einlaßsystems eingesetzt. Aufgrund ihrer dispergierenden Eigenschaften wirken sie sich auch positiv auf Motorschmierstoffe aus, in die 45 sie während des Motorbetriebs gelangen können. Es werden dazu 20

bis 5000 ppm, besonders bevorzugt 50 bis 1000 ppm, bezogen auf den Kraftstoff, zugesetzt.

Beispiele

5

1. Herstellung der Copolymerivate I

Allgemeine Herstellvorschrift

10 Die Monomeren b) und gegebenenfalls c) (Vorlage) wurden in einem Reaktor im schwachen Stickstoffstrom auf 150°C erhitzt und innerhalb von 4 Std. die Monomeren a) (in flüssiger Form als Schmelze von ca. 70°C) und gegebenenfalls c) (Zulauf) und innerhalb von 4,5 Std. eine Lösung von Ditertiärbutylperoxid, 15 gelöst in 25 g o-Xylool, bei 150°C zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Std. bei 150°C nacherhitzt.

20 Die Molmasse der Copolymeren wurde mit Hilfe der Hochdruck-Gel-Permeationschromatographie bestimmt. Als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran. Die Eichung erfolgte mit eng verteilten Fraktionen von Polystyrol.

Details zu den Reaktionen können Tabelle 1 entnommen werden.

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Bsp.	Monomere	a) MSA*						Peroxid [g]	Molmasse [g/mol]
		b) Oligoisobuten			c)				
Menge [g]	Mol-%	[M <sub>n</sub> ]	[g]	[M <sub>n</sub> ]-1	[g]	k <sub>1,1</sub>	k <sub>1,1</sub> -1	Art der Zugabe	
1.1	98	50	1000	900	45	29,6	11,1	5	Vorlage 10,3
1.2	98	47,4	1000	900	42,7	50	Laurylacrylat	9,9	Zulauf 11
1.3	98	50	1000	900	45	22,4	C <sub>16</sub> -Olefin-1	5	Vorlage 10,2
1.4	98	50	1000	900	45	29,5	Octadecyl- vinylether	5	Vorlage 10,2
1.5	98	50	1000	900	45	11,1	N-Vinylpyrro- lidon	5	Vorlage 10,2
1.6	135	51,8	1000	765	28,8	100	2-Ethylhexyl- acrylat	19,4	Zulauf 10,1
1.7	135	39	1000	765	21,7	100	Acrylsäure	39,3	Zulauf 10
1.8	135	56,2	1000	765	31,2	100	Stearylacrylat	12,6	Zulauf 10
1.9	98	50	1000	500	25	148	C <sub>20-24</sub> -Olefin-1	25	Vorlage 7,5
1.10	108	41,7	1000	612	23,1	80	Methacrylsäure	35,2	Zulauf 8
1.11	135	41,1	1300	765	17,5	100	Acrylsäure	41,4	Zulauf 10
1.12	135	44	1300	765	18,8	100	Methacrylsäure	37,2	Zulauf 10
1.13	135	44,5	1200	765	10,7	100	Acrylsäure	44,8	Zulauf 10
1.14	135	47,9	2300	765	11,6	100	Methacrylsäure	40,5	Zulauf 10

\* Maleinsäureanhydrid

## 2. Herstellung der öllöslichen Reaktionsprodukte II

## Allgemeine Herstellvorschrift:

5

Ein Polymer gemäß den Beispielen 1 wurde in Xylol bei 70°C vorgelegt, mit einem Amin bzw. Polyamin versetzt und unter Rückfluß erhitzt, bis die zu erwartende Menge Reaktionswasser abgeschieden war. Nach Entfernung des Lösungsmittels fiel das Produkt in Form eines hellgelben bis bernsteinfarbenen, viskosen Rückstandes an. Die IR-Absorptionsbanden der Produkte lagen bei ca. 1770 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Wie in Tabelle 2 angegeben, wurden folgende Umsetzungen gemacht:

15 Tabelle 2

	Bsp.	Polymer nach Beispiel	Aminkomponente	molares Verhältnis Anhydridgehalt: Amin
20	2.1	1.1	Aminoethylpiperazin	1,5:1
	2.2	1.1	Triethylentetramin	3:1
	2.3	1.1	Etherdiamin 230 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 230 \text{ g mol}^{-1}$ )	1:1
25	2.4	1.1	Etherdiamin 230 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 230 \text{ g mol}^{-1}$ )	2:1
	2.5	1.1	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 400 \text{ g mol}^{-1}$ )	1:1
30	2.6	1.1	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 400 \text{ g mol}^{-1}$ )	2:1
	2.7	1.1	Triethylentetramin	2:1
35	2.8	1.1	Aminoethylpiperazin	1:1
	2.9	1.1	Dimethylaminopropylamin	1:1
40	2.10	1.1	Dimethylaminopropylamin	1.2
	2.11	1.2	Dimethylaminopropylamin	1:1
45	2.12	1.2	Dimethylaminopropylamin	1:2
	2.13	1.2	Aminoethylpiperazin	1:1
	2.14	1.2	Aminoethylpiperazin	2:1
	2.15	1.2	Triethylentetramin	3:1
	2.16	1.2	Triethylentetramin	2:1

Bsp.	Polymer nach Beispiel	Aminkomponente	molares Verhältnis Anhydridgehalt: Amin
5	2.17 1.2	Etherdiamin 230 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 230 \text{ g mol}^{-1}$ )	2:1
10	2.18 1.2	Etherdiamin 230 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 230 \text{ g mol}^{-1}$ )	1:1
15	2.19 1.2	Aminoethylpiperazin	1,5:1
20	2.20 1.3	Triethylentetramin	2:1
25	2.21 1.3	Triethylentetramin	3:1
30	2.22 1.4	Triethylentetramin	2:1
35	2.23 1.4	Triethylentetramin	3:1
40	2.24 1.5	Triethylentetramin	1:1
45	2.25 1.5	Triethylentetramin	2:1
	2.26 1.6	Triethylentetramin	2:1
	2.27 1.6	Triethylentetramin	3:1
	2.28 1.7	Triethylentetramin	2:1
	2.29 1.7	Aminoethylpiperazin	1:1,5
	2.30 1.9	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 400 \text{ g mol}^{-1}$ )	2:1
	2.31 1.9	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 400 \text{ g mol}^{-1}$ )	1:1
	2.32 1.9	Triethylentetramin	2:1
	2.33 1.10	Triethylentetramin	2:1
	2.34 1.10	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, $M \sim 400 \text{ g mol}^{-1}$ )	1:2
	2.35 1.10	Aminoethylpiperazin	1:1,5
	2.36 1.11	Aminoethylpiperazin	1:1,5
	2.37 1.11	Bis(aminopropyl)piperazin	2:1
	2.38 1.12	Aminoethylpiperazin	1:1,5
	2.39 1.12	Bis(aminopropyl)piperazin	2:1

## 3. Vergleich

Vergleichsadditiv V1: Reaktionsprodukt aus Copolymerisat nach Beispiel 6 der WO-A 30/03359 und Triethylentetramin TETA

5

Die genannten Ausgangsstoffe wurden in Analogie zu den Beispielen 2 im molaren Verhältnis von 1:1 umgesetzt.

Vergleichsadditiv V2: Reaktionsprodukt aus Copolymerisat nach 10 Beispiel 6 der WO-A 90/03359 und TETA

Die genannten Ausgangsstoffe wurden wie in den Beispielen 2 im molaren Verhältnis von 2:1 umgesetzt.

## 15 4. Prüfung des Viskosität-Temperatur-Verhaltens

Die Additive wurden in einer Konzentration von 6 Gew.-% in einem 5 W-30-Motoröl getestet:

20	Additiv nach Beispiel	Viskosität 100°C [mm <sup>2</sup> /s] Ubbelohde	Viskosität -25°C [mPas] CCS	Löslichkeit
	-	7,55	1900	-
25	2.28	9,71	2940	klar
	2.33	9,79	3065	klar
	V1	9,00	3100	trüb
	V2	9,19	3200	trüb

30 Die erfindungsgemäßen Additive sind denen nach dem Stand der Technik nicht nur bei hoher Temperatur wegen ihrer viskositätserhöhenden Wirkung überlegen, sondern sorgen auch bei tiefer Temperatur für die gewünschte Eigenschaft, d.h. eine möglichst niedrige Viskosität.

35

## 5. Prüfung der Dispergierwirkung

Zur Prüfung der Dispergierwirkung wurde ein Tüpfeltest durchgeführt, wie er in "Les Huiles pour Moteurs et la Graissage des Moteurs", A. Schilling, Vol. 1, S. 89 f, 1962 beschrieben ist. Es wurden dazu 3 gew.-%ige Mischungen der Additive in einem Dieselrußöl hergestellt. Die so erhaltenen Dispersionen wurden auf einem Filterpapier wie ein Chromatogramm entwickelt. Die Werteskala reicht von 0-1000: je höher der erzielte Wert, desto besser die Dispergierwirkung des Additivs.

13

## Probenvorbereitung:

	Additiv nach Beispiel	10 min bei RT ohne Wasser	10 min bei RT 1 % Wasser	10 min bei 250°C ohne Wasser	10 min bei 250°C mit Wasser
5	2.28	635	632	650	682
	2.33	636	634	679	675
10	V1	583	593	511	603
	V2	570	686	605	558

RT = Raumtemperatur

15 Die erfindungsgemäßen Additive zeigen in allen Fällen eine deutlich bessere Dispergierwirkung als die Additive nach dem Stand der Technik.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

## 1. Funktionelle Gruppen tragende Copolymerisate I aus

5

- a) 20-60 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid,
- b) 10-70 mol-% mindestens eines Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 300 bis 5000 und
- c) 1-50 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar ist.

## 2. Copolymerisate nach Anspruch 1, die Oligoisobutene als Monomer b) enthalten.

20

## 3. Copolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich aus

25

- monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren
- linearen 1-Olefinen mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen
- Vinyl- und Alkylallyltheren mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest

als Monomer (c).

30

## 4. Verfahren zur Herstellung von funktionelle Gruppen tragenden Copolymerisaten I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

35

- a) 20-60 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid,
- b) 10-70 mol-% mindestens eines Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 300 bis 5000 und

40

c) 1-50 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigen Verbindung, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar ist,

5 radikalisch polymerisiert.

5. Öllösliche Reaktionsprodukte II auf der Basis von Copolymerisaten I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, erhältlich durch Umsetzung der Copolymerisate I mit

10 d) einem Amin der Formel  $\text{HNR}^1\text{R}^2$ , wobei die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste, Polyaminoalkylenreste, Hydroxyalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, die gegebenenfalls Aminoendgruppen tragen, Heteroaryl- oder Heterocyclreste, die gegebenenfalls Aminoendgruppen tragen, stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

15 6. Öllösliche Reaktionsprodukte II nach Anspruch 5, erhältlich aus Ethylendiamin, Propylendiamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin oder Triethylentetramin

20 als Aminkomponente (d).

25 7. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten II gemäß den Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymerisate I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 mit

30 d) einem Amin der Formel  $\text{HNR}^1\text{R}^2$ , wobei die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste, Polyaminoalkylenreste, Hydroxyalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, die gegebenenfalls Aminoendgruppen tragen, Heteroaryl- oder Heterocyclreste, die gegebenenfalls Aminoendgruppen tragen, stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können,

35 40 45 umsetzt.

**16**

8. Verwendung der Reaktionsprodukte II gemäß den Ansprüchen 5 und 6 als Additiv für Schmierstoffe und Kraftstoffe.
9. Schmierstoffe, enthaltend 1 bis 15 Gew.-% der Reaktionsprodukte II gemäß den Ansprüchen 5 und 6.
10. Kraftstoffe, enthaltend 20 bis 5000 ppm der Reaktionsprodukte II gemäß den Ansprüchen 5 und 6.

**10****15****20****25****30****35****40****45**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/02963

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F210/14 C08F222/00 C08F8/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 184 993 (U. P. SINGH) 22 January 1980 see column 1, line 66 - column 2, line 68; claims 1-15 ---	1,2,4
A	GB,A,2 065 676 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 1 July 1981 see page 1, line 48 - page 2, line 54; claims 1-23 ---	1,5,8
A	EP,A,0 009 170 (BASF AG) 2 April 1980 see page 2, line 23 - page 5, line 10; claims 1-3 ---	1
A	US,A,4 240 916 (A. ROSSI) 23 December 1980 see column 2, line 41 - column 3, line 43; claims 1-3 ---	1
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 December 1994	10.01.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Permentier, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/02963

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 009 185 (BAYER AG) 2 April 1980 see page 4, line 20 - page 5, line 8; claims 1-4 -----	1
A	FR,A,2 028 522 (LONZA S.A.) 9 October 1970 see claims 1-9 -----	1,3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Jnl Application No  
PCT/EP 94/02963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4184993	22-01-80	US-A-	4399248	16-08-83
		AU-A-	1779176	23-03-78
		BE-A-	846330	17-03-77
		DE-A-	2639804	31-03-77
		FR-A-	2324654	15-04-77
		NL-A-	7610386	22-03-77
		SE-A-	7610082	19-03-77
-----				
GB-A-2065676	01-07-81	FR-A-	2471390	19-06-81
		FR-A-	2471405	19-06-81
		BE-A-	886551	09-06-81
		DE-A-	3046714	27-08-81
		JP-B-	1041645	06-09-89
		JP-C-	1557380	16-05-90
		JP-A-	56092904	28-07-81
		NL-A-	8006745	16-07-81
		SE-B-	449493	04-05-87
		SE-A-	8008715	14-06-81
		US-A-	4359325	16-11-82
		OA-A-	6675	30-09-81
-----				
EP-A-0009170	02-04-80	DE-A-	2840502	27-03-80
		AT-T-	158	15-09-81
		CA-A-	1150897	26-07-83
		JP-C-	1422169	29-01-88
		JP-A-	55040796	22-03-80
		JP-B-	62028804	23-06-87
		US-A-	4282342	04-08-81
-----				
US-A-4240916	23-12-80	NONE		
-----				
EP-A-0009185	02-04-80	DE-A-	2840650	27-03-80
		DE-A-	2928984	12-02-81
		CA-A-	1153142	30-08-83
		JP-C-	1438691	19-05-88
		JP-A-	55045894	31-03-80
		JP-B-	62046678	03-10-87
		US-A-	4481319	06-11-84
-----				
FR-A-2028522	09-10-70	BE-A-	744557	01-07-70

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 94/02963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2028522		CH-A- 505158	31-03-71
		DE-A- 2000751	03-09-70
		GB-A- 1240812	28-07-71
		NL-A- 7000643	21-07-70
		US-A- 3651026	21-03-72

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/02963

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08F210/14 C08F222/00 C08F8/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 184 993 (U. P. SINGH) 22. Januar 1980 siehe Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 68; Ansprüche 1-15 ---	1,2,4
A	GB,A,2 065 676 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 1. Juli 1981 siehe Seite 1, Zeile 48 - Seite 2, Zeile 54; Ansprüche 1-23 ---	1,5,8
A	EP,A,0 009 170 (BASF AG) 2. April 1980 siehe Seite 2, Zeile 23 - Seite 5, Zeile 10; Ansprüche 1-3 ---	1
A	US,A,4 240 916 (A. ROSSI) 23. Dezember 1980 siehe Spalte 2, Zeile 41 - Spalte 3, Zeile 43; Ansprüche 1-3 ---	1
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Dezember 1994	10.01.95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Permentier, W

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/02963

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 009 185 (BAYER AG) 2. April 1980 siehe Seite 4, Zeile 20 - Seite 5, Zeile 8; Ansprüche 1-4 ---	1
A	FR,A,2 028 522 (LONZA S.A.) 9. Oktober 1970 siehe Ansprüche 1-9 -----	1,3

1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02963

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US-A-4184993	22-01-80	US-A- 4399248 AU-A- 1779176 BE-A- 846330 DE-A- 2639804 FR-A- 2324654 NL-A- 7610386 SE-A- 7610082	16-08-83 23-03-78 17-03-77 31-03-77 15-04-77 22-03-77 19-03-77	
GB-A-2065676	01-07-81	FR-A- 2471390 FR-A- 2471405 BE-A- 886551 DE-A- 3046714 JP-B- 1041645 JP-C- 1557380 JP-A- 56092904 NL-A- 8006745 SE-B- 449493 SE-A- 8008715 US-A- 4359325 DA-A- 6675	19-06-81 19-06-81 09-06-81 27-08-81 06-09-89 16-05-90 28-07-81 16-07-81 04-05-87 14-06-81 16-11-82 30-09-81	
EP-A-0009170	02-04-80	DE-A- 2840502 AT-T- 158 CA-A- 1150897 JP-C- 1422169 JP-A- 55040796 JP-B- 62028804 US-A- 4282342	27-03-80 15-09-81 26-07-83 29-01-88 22-03-80 23-06-87 04-08-81	
US-A-4240916	23-12-80	KEINE		
EP-A-0009185	02-04-80	DE-A- 2840650 DE-A- 2928984 CA-A- 1153142 JP-C- 1438691 JP-A- 55045894 JP-B- 62046678 US-A- 4481319	27-03-80 12-02-81 30-08-83 19-05-88 31-03-80 03-10-87 06-11-84	
FR-A-2028522	09-10-70	BE-A- 744557	01-07-70	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/02963

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2028522		CH-A- 505158	31-03-71
		DE-A- 2000751	03-09-70
		GB-A- 1240812	28-07-71
		NL-A- 7000643	21-07-70
		US-A- 3651026	21-03-72